

DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

"WWW.DERWENT.CO.UK" (English)

"WWW.DERWENT.CO.JP" (Japanese)

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19)【発行国】
日本国特許庁 (JP)

(19)[ISSUINGCOUNTRY]
Japanese Patent Office (JP)

(12)【公報種別】
公開特許公報 (A)

Laid-open (Kokai) patent application number
(A)

(11)【公開番号】
特開平10-188970

(11)[UNEXAMINEDPATENTNUMBER]
Unexamined Japanese Patent 10-188970

(43)【公開日】
平成10年(1998)7月2
1日

(43)[DATEOFFIRSTPUBLICATION]
Heisei 10 (1998) July 21 days

(54)【発明の名称】
アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極の製造方法

(54)[TITLE]
Manufacturing method of unsintered nickel electrode for alkaline storage battery

(51)【国際特許分類第6版】
H01M 4/32
4/52

(51)[IPC]
H01M 4/32
4/52

【FI】
H01M 4/32
4/52

【FI】
H01M 4/32
4/52

【審査請求】 未請求

【EXAMINATIONREQUEST】 UNREQUESTED

【請求項の数】 6

【NUMBEROFCLAIMS】 Six

【出願形態】 FD

【Application form】 FD

【全頁数】 7

【NUMBEROFPAGES】 Seven

(21)【出願番号】
特願平8-355331

(21)[APPLICATIONNUMBER]
Japanese-Patent-Application-No. 8-355331

(22)【出願日】
平成8年(1996)12月2
0日

(22)[DATEOFFILING]
December 20th, Heisei 8 (1996)

(71)【出願人】

(71)[APPLICANT]

【識別番号】

0 0 0 0 0 1 8 8 9

[IDCODE]

000001889

【氏名又は名称】

三洋電機株式会社

Sanyo Electric Co., Ltd.

【住所又は居所】

大阪府守口市京阪本通2丁目5
番5号

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 里口 功祐

Satoguchi Kousuke

【住所又は居所】

大阪府守口市京阪本通2丁目5
番5号 三洋電機株式会社内

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 徳田 光紀

Tokuda Mitsunori

【住所又は居所】

大阪府守口市京阪本通2丁目5
番5号 三洋電機株式会社内

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 新山 克彦

Niiyama Katsuhiko

【住所又は居所】

大阪府守口市京阪本通2丁目5
番5号 三洋電機株式会社内

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 矢野 瞳

Yano Mutsumi

【住所又は居所】 **[ADDRESS]**

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5
番 5 号 三洋電機株式会社内

(72) 【発明者】 **(72)[INVENTOR]**

【氏名】 野上 光造 Nogami Mitsuzou

【住所又は居所】 **[ADDRESS]**

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5
番 5 号 三洋電機株式会社内

(72) 【発明者】 **(72)[INVENTOR]**

【氏名】 米津 育郎 Yonetsu Ikuo

【住所又は居所】 **[ADDRESS]**

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5
番 5 号 三洋電機株式会社内

(72) 【発明者】 **(72)[INVENTOR]**

【氏名】 西尾 晃治 Nishio Kouji

【住所又は居所】 **[ADDRESS]**

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5
番 5 号 三洋電機株式会社内

(74) 【代理人】 **(74)[PATENTAGENT]**

【弁理士】 **[PATENTATTORNEY]**

【氏名又は名称】 松尾 智弘 Matsuo Tomohiro

(57) 【要約】 **(57)[SUMMARY]**

【解決手段】

水酸化ニッケル粒子又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子の表面に β -CoOOH層が形成された複合体粒子粉末Aに、水酸化ナトリウム水溶液を加え、酸素の存在下において50～200°Cで加熱処理することにより、 β -CoOOH層をナトリウム含有コバルト化合物層に変化させて複合体粒子粉末Bを作製する工程1と、複合体粒子粉末Bを活物質粉末として用いて非焼結式ニッケル極を作製する工程2とを備える。

[SOLUTION]

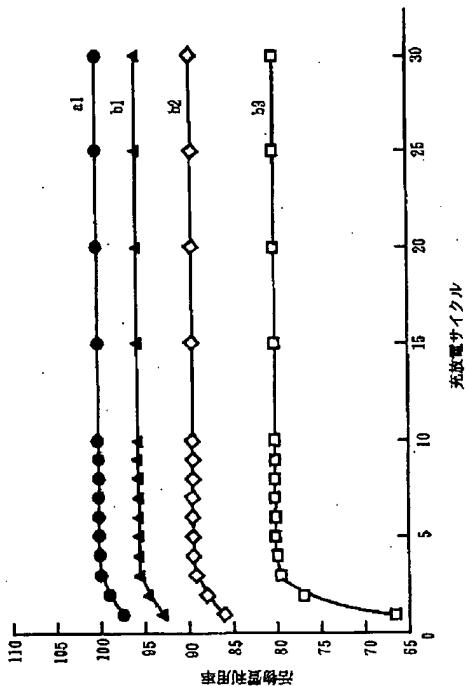
My invention contemplates a manufacturing method of unsintered nickel electrode for alkaline storage battery by consisting of a process 1 producing a composite particle powder B, wherein sodium hydroxide aqueous solution is added to a composite particle powder A forming (β)-CoOOH layer on the surface of a solid solution mainly comprising a nickel hydroxide particle or a nickel hydride, before a heat processing is carried out thereto in the presence of oxygen by 50-200 degrees C to vary (β)-CoOOH layer to a sodium containing cobalt compound layer, and a process 2 producing an unsintered nickel electrode by using the composite particle powder B as an active material powder.

【効果】

活物質利用率の極めて高いアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極を作製することができる。

[EFFECTS]

It is an object of the present invention to provide a manufacturing method for an unsintered nickel electrode for alkaline storage battery showing very high utilization factor for active materials.



Vertical axis: Utilization factor for active materials.

Horizontal axis: Charge and discharge cycle.

【特許請求の範囲】

【CLAIMS】

【請求項 1】

水酸化ニッケル粒子又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子の表面に β -CoOOH層が形成された複合体粒子粉末Aに、水酸化ナトリウム水溶液を加え、酸素の存在下において50～200°Cで加熱処理することにより、 β -CoOOH層をナトリウム含有コバルト化合物層に変化させて複合体粒子粉末Bを作製する工程1と、複合体粒子粉末Bを活物質粉末として用いて非焼結式ニッケル極を作製する工程2とを備えるアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極の製造方法。

【請求項 2】

水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子が、水酸化ニッケルに、コバルト、亜鉛、カドミウム、カルシウム、マンガン、マグネシウム、ビスマス、アルミニウム及びイットリウムから選ばれた少なくとも1種の元素を固溶させたものである請求項1記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極の製造方法。

【請求項 3】

複合体粒子粉末Aが、水酸化ニッケル粉末又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子からなる粉末100モル部と金属コバルト粉末又はコバルト化合物

【CLAIM 1】

A manufacturing method of unsintered nickel electrode for alkaline storage battery consisting of a process 1 producing a composite particle powder B, wherein sodium hydroxide aqueous solution is added to a composite particle powder A forming (β)-CoOOH layer on the surface of a solid solution mainly comprising a nickel hydroxide particle or a nickel hydride, before a heat processing is carried out thereto in the presence of oxygen by 50-200 degrees C to vary (β)-CoOOH layer to a sodium containing cobalt compound layer, and a process 2 producing unsintered nickel electrode by using the composite particle powder B as an active material powder.

【CLAIM 2】

The manufacturing method of unsintered nickel electrode for alkaline storage battery described in Claim 1, wherein the solid solution particle mainly comprising a nickel hydroxide is a solid solution of nickel hydride using at least one element selected from cobalt, zinc, cadmium, calcium, manganese, magnesium, bismuth, aluminum, and yttrium.

【CLAIM 3】

The manufacturing method of unsintered nickel electrode for alkaline storage battery described in a Claim 1 or 2, wherein the composite particle powder A is produced by mixing 100 mol part of nickel hydroxide powder or nickel hydride and 1 to 20 mol part of metallic cobalt powder in an

粉末1～20モル部とをアルカリ水溶液中で混合することにより、水酸化ニッケル粒子又は水酸化ニッケルを主成分とする固体粒子の表面に水酸化コバルト層を形成した後、形成した水酸化コバルト層を酸化剤にて酸化して β -CoOOH層に変化させて作製されたものである請求項1又は2記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極の製造方法。

【請求項4】

コバルト化合物粉末が、水酸化コバルト粉末又は酸化コバルト粉末である請求項3記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極の製造方法。

【請求項5】

アルカリ水溶液が、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液又は水酸化リチウム水溶液である請求項3又は4記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極の製造方法。

【請求項6】

酸化剤が、ペルオキソ硫酸カリウム、ペルオキソ硫酸アンモニウム、ペルオキソ硫酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム、過マンガン酸カリウム又は過酸化水素である請求項3～5のいずれかに記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

aqueous alkali solution to form a cobalt hydride layer on the surface of the solid solution mainly composing nickel hydride powder or nickel hydride, before the cobalt hydride layer is oxidized with an oxidizing agents to vary to (beta)-CoOOH layer.

[CLAIM 4]

The manufacturing method of unsintered nickel electrode for alkaline storage battery described in Claim 3, wherein the cobalt compound powder is a cobalt hydroxide powder or cobalt oxide powder.

[CLAIM 5]

The manufacturing method of unsintered nickel electrode for alkaline storage battery described in Claim 3 or 4, wherein an aqueous alkali solution is sodium-hydroxide aqueous solution, potassium hydroxide aqueous solution, or lithium hydroxide aqueous solution.

[CLAIM 6]

The manufacturing method of unsintered nickel electrode for alkaline storage battery described in any one of Claims 3 to 5, wherein an oxidizing agents is peroxy potassium sulfate, peroxy ammonium sulfate, peroxy sodium sulfate, sodium hypochlorite, potassium permanganate, or hydrogen peroxide.

[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]



【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルカリ蓄電池の正極として用いられる非焼結式ニッケル極の製造方法に係わり、詳しくは、活物質利用率の高いアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極を得るための製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

ニッケル-水素蓄電池、ニッケル-カドミウム蓄電池等のアルカリ蓄電池の正極としては、ニッケル粉末を穿孔鋼板等の基板に焼結させて得た焼結基板に活物質（水酸化ニッケル）を含浸させてなる焼結式ニッケル極がよく知られている。

【0003】

焼結式ニッケル極において活物質の充填量を多くするためには、多孔度の大きい焼結基板を用いる必要がある。しかし、焼結によるニッケル粒子間の結合は弱いので、焼結基板の多孔度を大きくするとニッケル粒子が焼結基板から脱落し易くなる。従って、実用上は、焼結基板の多孔度を80%より大きくすることができず、それゆえ焼結式ニッケル極には、活物質の充填可能な量が少ないという問題がある。また、一般に、ニッケル粉末の焼結体の孔径は10μm以下と小さいため、活物質の焼

[0001]

[TECHNICAL FIELD]

This invention relates to the manufacturing method of unsintered nickel electrode used for a positive electrode of an alkaline storage battery and more particularly to the manufacturing method for obtaining unsintered nickel electrode for alkaline storage battery showing a high utilization factor of an active material.

[0002]

[PRIOR ART and PROBLEM ADDRESSED]

As the positive electrode of alkaline storage batteries, such as the nickel-hydrogen storage battery and the nickel-cadmium storage battery, the sintering expression nickel climax formed by making the sintering substrate which substrates, such as the punching steel plate, were made to sinter nickel powder, and was obtained impregnate an active material (nickel hydroxide) often is known.

[0003]

In order to increase the fill of an active material in the sintering expression nickel climax, the great sintering substrate of porosity needs to be used.

However, since the bonding between the nickel particles by sintering is weak, if it enlarges porosity of a sintering substrate, a nickel particle will become easy to drop off of a sintering substrate.

Therefore, porosity of a sintering substrate cannot be practically made greater than 80%. So there is a problem that the quantity which can fill an active material is few in the sintering expression nickel climax.

Moreover since the pore size of the sintered compact of nickel powder is as small as 10 or less micrometers generally, it must carry out by the solution impregnation method which needs to perform repeatedly filling to the sintering

結基板への充填を、煩雑な含浸工程を数回繰り返し行う必要がある溶液含浸法により行わなければならないという問題もある。

【0004】

このようなことから、近年、非焼結式ニッケル極が提案されている。非焼結式ニッケル極は、活物質（水酸化ニッケル）と結合剤（メチルセルロース水溶液など）との混練物（ペースト乃至スラリー）を多孔度の大きい基板（耐アルカリ性金属でメッキした発泡メタルなど）に充填することにより作製される。非焼結式ニッケル極では、多孔度の大きい基板を用いることができるので（多孔度95%以上の基板を用いることができる）、活物質の充填量を多くすることができるとともに、活物質の基板への充填が容易である。

【0005】

しかしながら、非焼結式ニッケル極において活物質の充填量を多くするべく多孔度の大きい基板を用いると、基板の集電能力が悪くなり、活物質利用率が低下する。

【0006】

活物質利用率の高い非焼結式ニッケル極を得るための方法としては、活物質粉末として、水酸化ニッケル粒子の表面を水酸化コバルトで被覆した複合体粒子粉末を使用したり（特開昭62-234867号公報参照）、水酸化ニッケル粒子の表面をオキ

substrate of an active material a complicated impregnation process several times. There is also a problem of the above.

[0004]

Therefore, in recent years, the unsintered nickel electrode is proposed.

An unsintered nickel electrode is produced by filling the kneaded material from paste to slurry of an active material (nickel hydroxide) and binder (methylcellulose aqueous solution etc.) on the substrates with great porosity (foam metal plated with the alkali-proof metal).

In the unsintered nickel electrode, since the substrate with great porosity can be used (a substrate with a porosity of 95% or more can be used), while the fill of an active material can be increased, filling to the substrate of an active material is easy.

[0005]

However, if the substrate with great porosity is used that the fill of an active material should be increased in an unsintered nickel electrode, the collector capability of a substrate will become bad.

The utilization factor of active material reduces.

[0006]

As a method for obtaining the high unsintered nickel electrode of the utilization factor of active material, composite particle powder which coated the surface of a nickel-hydroxide particle by cobalt hydroxide is used as active-material powder (refer to Unexamined-Japanese-Patent 62-234867 gazette). Composite particle powder which coated the surface of a nickel-hydroxide particle by oxy cobalt hydroxide ((beta)-

シ水酸化コバルト (β - CoO(OH)) で被覆した複合体粒子粉末を使用したり (特公平 8-24041 号公報参照)、することが先に提案されている。いずれの方法も、水酸化ニッケル粒子の表面に導電層を形成することにより、活物質利用率の高い非焼結式ニッケル極を得ることを企図したものである。なお、水酸化コバルト層で水酸化ニッケル粒子の表面を被覆した場合は、水酸化コバルトがアルカリ電解液に溶けて HCoO_2^- を生成し、これが水酸化ニッケル粒子表面に水酸化コバルトとして再析出し、充電時に正極の電位が貴になったときに、再析出した水酸化コバルトが導電性を有するオキシ水酸化コバルトに変化する。

【0007】

しかしながら、本発明者らが検討したところによれば、水酸化ニッケル粒子の表面に導電層としてオキシ水酸化コバルト層を形成することにより活物質利用率は向上するものの、活物質利用率の極めて高い非焼結式ニッケル極を得ることは困難である。

【0008】

そこで、鋭意研究した結果、本発明者らは、活物質粉末として、水酸化ニッケルの粒子表面を電導度がオキシ水酸化コバルトに比べて高い特定の化合物で被覆した複合体粒子粉末を使用すれば、活物質粒子間の導電性がさらに良好となり、活物質利用率

CoOOH) is used (refer to Japanese Patent Publication No. 8-24041 gazette). The above is proposed earlier.

The any method also planned to obtain the high unsintered nickel electrode of the utilization factor of active material by forming conductive layer on the surface of a nickel-hydroxide particle.

In addition, when coating the surface of a nickel-hydroxide particle in the cobalt hydroxide layer, cobalt hydroxide dissolves in alkali electrolyte and produces HCoO_2^- . This re-precipitates as cobalt hydroxide on the nickel-hydroxide particle surface.

When the electric potential of a positive electrode consists noble at the time of charging, re-precipitated cobalt hydroxide changes to oxy cobalt hydroxide, which has conductivity.

【0007】

However, according to the place, which the present inventors examined, the utilization factor of active material improves by forming an oxy cobalt hydroxide layer as conductive layer on the surface of a nickel-hydroxide particle.

However, it is difficult to obtain the very high-unsintered nickel electrode of the utilization factor of active material.

【0008】

Then, it studied earnestly.

As a result, the present inventors discovered that when composite particle powder to which the electric conductivity coated the particle surface of a nickel hydroxide with the specific high compound as active-material powder compared with oxy cobalt hydroxide is used, conductivity between active-material particles will become further satisfactorily, and that

がさらに向上することを見出した。

The utilization factor of active material improves further.

[0009]

本発明は、かかる知見に基づきなされたものであって、活物質利用率の極めて高いアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極を得るための製造方法を提供することを目的とする。

[0009]

This invention is made based on such findings, comprised such that it aims at providing the manufacturing method for obtaining the very high unsintered nickel electrode for alkaline storage batteries of the utilization factor of active material.

[0010]

[0010]

【課題を解決するための手段】
上記の目的を達成するべく、本発明に係るアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極の製造方法（本発明方法）は、水酸化ニッケル粒子又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子の表面に β -CoOOH層が形成された複合体粒子粉末Aに、水酸化ナトリウム水溶液を加え、酸素の存在下において50～200°Cで加熱処理することにより、 β -CoOOH層をナトリウム含有コバルト化合物層に変化させて複合体粒子粉末Bを作製する工程1と、複合体粒子粉末Bを活物質粉末として用いて非焼結式ニッケル極を作製する工程2とを備える。

[SOLUTION OF THE INVENTION]

To accomplish the purpose of the above, with the manufacturing method of the unsintered nickel electrode for alkaline storage batteries based on this invention (method of this invention), Sodium-hydroxide aqueous solution is added to composite particle powder A by which (beta)-CoOOH layer was formed by the surface of a nickel-hydroxide particle or the solid-solution particle mainly comprising a nickel hydroxide. In the presence of oxygen, a heat processing is carried out by 50-200 degrees C. It has the process 1 which (beta)-CoOOH layer is varied to a sodium containing cobalt-compound layer, and produces composite particle powder B, and the process 2 which produces an unsintered nickel electrode, using composite particle powder B as active-material powder.

[0011]

複合体粒子粉末Aは、水酸化ニッケル粒子又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子の表面に β -CoOOH層を形成した複合体粒子からなる粉末である。

[0011]

Composite particle powder A is the powder consisting of the composite particle which formed (beta)-CoOOH layer on the surface of a nickel-hydroxide particle or the solid-solution particle mainly comprising a nickel hydroxide.

【0012】

複合体粒子粉末Aは、例えば、水酸化ニッケル粉末又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子からなる粉末と金属コバルト粉末又はコバルト化合物粉末とをアルカリ水溶液中で混合することにより、水酸化ニッケル粒子又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子の表面に水酸化コバルト層を形成した後、この水酸化コバルト層を酸化剤にて酸化処理して $\beta-\text{CoOOH}$ 層に変化させることにより作製される。水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子としては、水酸化ニッケルに、コバルト、亜鉛、カドミウム、カルシウム、マンガン、マグネシウム、ビスマス、アルミニウム及びイットリウムから選ばれた少なくとも1種の元素を固溶させたものが例示される。かかる固溶体粒子を使用することにより充放電サイクル時の水酸化ニッケルの膨化を抑制することができる。コバルト化合物粉末としては、水酸化コバルト粉末及び酸化コバルト粉末が例示される。アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液及び水酸化リチウム水溶液が例示される。

【0013】

水酸化ニッケル粒子又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子の表面に水酸化コバルト層が形成されるのは、金属コバルト又はコバルト化合物がアルカリ水溶液中で HCO_2^- を生成し、生成した HCO_2^- が水酸

[0012]

Composite particle powder A is produced as follows. For example, nickel-hydroxide powder, the powder consisting of the solid-solution particle mainly comprising a nickel hydroxide and metal cobalt powder, or cobalt-compound powder is mixed in an aqueous alkali solution. After forming the cobalt hydroxide layer on the surface of a nickel-hydroxide particle or the solid-solution particle mainly comprising a nickel hydroxide, this cobalt hydroxide layer is treated by oxidation by the oxidizing agent. It is made to change to (beta)- CoOOH layer.

As the solid-solution particle mainly comprising a nickel hydroxide, the substance that made the element of at least one kind selected as the nickel hydroxide out of cobalt, zinc, cadmium, calcium, manganese, magnesium, bismuth, the aluminum, and the yttrium solidly dissolve is illustrated.

The swelling of the nickel hydroxide at the time of a charging-and-discharging cycle can be suppressed by using such a solid-solution particle.

As cobalt-compound powder, the cobalt hydroxide powder and cobalt-oxide powder is illustrated.

As an aqueous alkali solution, sodium-hydroxide aqueous solution, potassium-hydroxide aqueous solution, and lithium-hydroxide aqueous solution are illustrated.

[0013]

The cobalt hydroxide layer is formed by the surface of a nickel-hydroxide particle or the solid-solution particle mainly comprising a nickel hydroxide. This is because metal cobalt or a cobalt compound produces HCO_2^- in an aqueous alkali solution, and produced HCO_2^- precipitates as a Co(OH)_2 on the surface of a nickel-hydroxide particle or the solid-solution

化ニッケル粒子又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子の表面に Co(OH)_2 として析出することによる。

[0014]

水酸化コバルト層を形成するときの、水酸化ニッケル粉末又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子粉末と金属コバルト粉末又はコバルト化合物粉末との好適な混合モル比は、100 : 1 ~ 100 : 20 である。金属コバルト粉末又はコバルト化合物粉末の混合割合が過少な場合は、充分な量の水酸化コバルト層、ひいては $\beta-\text{CoOOH}$ 層及びナトリウム含有コバルト化合物層が形成されず、活物質利用率の極めて高い非焼結式ニッケル極を得ることが困難になる。一方、同混合割合が過多な場合は、活物質たる水酸化ニッケルの極板への充填量が減少するため、電極容量が低下する。

[0015]

水酸化コバルト層を $\beta-\text{CoOOH}$ 層に変化させるために使用する酸化剤としては、ペルオキソ硫酸カリウム、ペルオキソ硫酸アンモニウム、ペルオキソ硫酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム、過マンガン酸カリウム及び過酸化水素が例示される。

[0016]

複合体粒子粉末Bは、上記の複合体粒子粉末Aに、水酸化ナトリウム水溶液を加え、酸素の存在下において 50 ~ 200°C で加熱処理することにより作製

particle mainly comprising a nickel hydroxide.

[0014]

The suitable mixed molar ratio with the nickel-hydroxide powder or the solid-solution particle powder mainly comprising the nickel hydroxide and the metal cobalt powder when forming the cobalt hydroxide layer, or cobalt-compound powder is 100:1-100:20.

When the mixing rate of metal cobalt powder or cobalt-compound powder is too little, sufficient cobalt hydroxide layer of quantity as a result (beta)-CoOOH layer, and a sodium containing cobalt-compound layer are not formed. It becomes difficult to obtain the very high-unsintered nickel electrode of the utilization factor of active material.

Since the fill to the pole plate of the nickel hydroxide which is an active material reduces on the one side when said mixing rate is excessive, the electrode capacitance reduces.

[0015]

As an oxidizing agent used in order to vary the cobalt hydroxide layer to (beta)-CoOOH layer, peroxy potassium sulfate, peroxy ammonium sulfate, peroxy sodium sulfate, sodium hypochlorite, potassium permanganate, and a hydrogen peroxide are illustrated.

[0016]

Composite particle powder B adds sodium-hydroxide aqueous solution to composite particle powder A of the above. It is produced by setting in the presence of oxygen and heat processing by 50-200 degrees C.

される。

[0017]

複合体粒子粉末Bを得る際の加熱処理温度は50～200°Cに規制される。加熱処理温度が50°C未満の場合は、電導度が極めて高いナトリウム含有コバルト化合物が充分に生成しないため、一方加熱処理温度が200°Cを超えた場合は、電導度が低い四酸化三コバルト(Co_3O_4)が生成するため、いずれの場合も活物質利用率の極めて高い非焼結式ニッケル極を得ることが困難になる。加熱処理時間は、使用する水酸化ナトリウム水溶液の量、濃度、加熱処理温度などによって異なるが、一般的には0.5～10時間である。

[0017]

Heat-processing temperature at the time of obtaining composite particle powder B is regulated by 50-200 degrees C.

When heat-processing temperature is less than 50 degrees C, the sodium containing cobalt compound with a very high electric conductivity does not produce sufficiently. When heat-processing temperature exceeds 200 degrees C on the one side, the tri-cobalt tetroxide (Co_3O_4) with a low electric conductivity produces. Therefore, it becomes difficult to obtain the very high-unsintered nickel electrode of the utilization factor of active material also in any case.

A heat-processing time differs from with the quantity of the sodium-hydroxide aqueous solution to use, concentration, heat-processing temperature, etc.

However, generally, it is 0.5-10 hours.

[0018]

ナトリウム含有コバルト化合物の化学構造は、本発明者らにおいても現在のところ定かでないが、これが極めて高い電導度を有することから、コバルト化合物とナトリウムとの単なる混合物ではなく、コバルト化合物の結晶中にナトリウムが取り込まれた形の特殊な結晶構造を有する化合物ではないかと推察される。

[0018]

Now, the chemical structure of sodium containing cobalt compound is not certain in the present inventors.

However, since this has a very high electric conductivity, it is not the mere mixture of a cobalt compound and sodium. It is conjectured that it is the compound, which has the special crystal structure of the form where sodium was received by the in crystal of a cobalt compound.

[0019]

[0019]

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定さ

[Example]

Hereafter, this invention is explained further in detail based on an Example.

However, this invention is not limited to the following Example at all. In the range, which

れるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0020】

(製造例1) 水酸化ニッケル粉末100モル部及び水酸化コバルト粉末10モル部の総量110重量部と、30重量%水酸化ナトリウム水溶液400重量部とを攪拌混合した。この液に、ペルオキソ硫酸カリウムを、液中の水酸化コバルト1モルに対して3モルの割合(すなわち、30モル部)で攪拌混合して酸化処理した後、ろ別し、水洗し、乾燥して、水酸化ニッケル粒子の表面に β -CoOOH層が形成された複合体粒子粉末Aを作製した。

【0021】

このようにして得た複合体粒子粉末Aと35重量%水酸化ナトリウム水溶液とを重量比1:10で攪拌混合し、80°Cで8時間加熱処理した後、ろ別し、水洗し、60°Cで乾燥して、水酸化ニッケル粒子の表面にナトリウム含有コバルト化合物層が形成された複合体粒子粉末Bを作製した(工程1)。

【0022】

次いで、複合体粒子粉末B100重量部とメチルセルロースの1重量%水溶液40重量部とを混合してスラリーを調製し、このスラリーを多孔度95%の発泡体ニッケルに充填し、乾燥し、加圧成形して、非焼結式ニッケ

does not change the essential point, it can change suitably and it can be implemented.

[0020]

(Manufacture example 1)

400 aqueous solution (a nickel-hydroxide powder 100molpart and 10 mol part of the cobalt hydroxide powder) of 110 weight-parts of total amounts and the 30 weight % sodium-hydroxide aqueous solution were stir-mixed. To this liquid, peroxy potassium sulfate is stir-mixed at a ratio (that is, 30 mol part) of 3 mols to 1 mol of cobalt hydroxide in a liquid. Filtered separation is carried out after treating by oxidation.

It washes in water.

It dries.

Composite particle powder A by which (β -CoOOH layer was formed by the surface of a nickel-hydroxide particle was produced.

[0021]

Thus composite particle powder A and the 35 weight % sodium-hydroxide aqueous solution which were obtained are stir-mixed by the weight ratio 1:10.

After heat processing for 8 hours by 80 degrees C, filtered separation is carried out and it washes in water.

It dries by 60 degrees C.

Composite particle powder B by which the sodium containing cobalt-compound layer was formed by the surface of a nickel-hydroxide particle was produced (process 1).

[0022]

Subsequently, 40 weight-parts of the 1 weight % aqueous solution of 100 weight-parts of composite particle powder B and a methylcellulose are mixed, and slurry is prepared.

This slurry is filled to foam nickel of 95% of porosity.

It dries.

ル極 a 1 を作製した (工程 2)。この製造例 1 は、本発明方法の実施例に相当する。

【0023】

(比較製造例 1) 複合体粒子粉末 A に代えて、酸化処理を行わずに得た複合体粒子粉末 (水酸化ニッケル粒子の表面に水酸化コバルト層が形成された複合体粒子粉末) を使用して工程 1 及び工程 2 の操作を行ったこと以外は製造例 1 と同様にして、非焼結式ニッケル極 b 1 を作製した。

【0024】

(比較製造例 2) 工程 1 の操作を省略したこと以外は製造例 1 と同様にして、非焼結式ニッケル極 b 2 を作製した。この比較製造例 2 は、特開平 8-24041 号公報に開示の製造方法に準じた製造方法である。

【0025】

(比較製造例 3) 水酸化ニッケル粉末 100 重量部を水 1000 重量部に混合分散させた後、硫酸コバルト約 18 重量部を攪拌しながら加えた。次いで、液の pH が約 11 になるまで、1 M 水酸化ナトリウム水溶液を攪拌しながら滴下した後、液の pH を約 11 に保持しつつ、1 時間攪拌を続けて、反応を終了した。反応中の pH を概ね一定に保持するために、液の pH が若

Compaction is carried out.

The unsintered nickel electrode a1 was produced (process 2).

This manufacture example 1 is equivalent to the Example of a method of this invention.

[0023]

(Comparison manufacture example 1)

It replaces composite particle powder A

With composite particle powder (composite particle powder with which the cobalt hydroxide layer was formed by the surface of a nickel-hydroxide particle) obtained, without treating by oxidation. Operation of the process 1 and the process 2 was done. The unsintered nickel electrode b1 was produced like the manufacture example 1 except the above.

[0024]

(Comparison manufacture example 2)

Operation of a process 1 was omitted. It is made to be the same as that of a manufacture example 1 except the above.

The unsintered nickel electrode b2 was produced.

This comparison manufacture example 2 is a manufacturing method according to the manufacturing method of the indication to Unexamined Japanese Patent 8-24041 gazette.

[0025]

(Comparison manufacture example 3)

It added, stirring about 18 weight-parts of cobalt sulfates, after 1000 weight-parts of water carried out the mixed dispersion of the 100 weight-parts of the nickel-hydroxide powder.

Subsequently, it was dropped, stirring 1M sodium-hydroxide aqueous solution until pH of a liquid was set to about 11. Stir is continued 1 hour, keeping pH of a liquid to about 11. Reaction was completed.

In order to keep pH in reaction almost uniformly, pH of a liquid drops 1M sodium-hydroxide aqueous solution by the point in time, which reduced a little. PH adjustment was

千低下した時点で 1 M 水酸化ナトリウム水溶液を滴下して pH 調整した。反応終了後、沈殿物をろ別し、水洗し、乾燥して、水酸化ニッケル粒子の表面に水酸化コバルト層が形成された複合体粒子粉末を作製した。この複合体粒子粉末 100 重量部とメチルセルロースの 1 重量% 水溶液 40 重量部とを混合してスラリーを調製し、このスラリーを多孔度 95% の発泡体ニッケルに充填し、乾燥し、加圧成形して、非焼結式ニッケル極 b3 を作製した。この比較製造例 3 は、特開昭 62-234867 号公報に開示の製造方法に準じた製造方法である。

carried out.

Filtered separation of the precipitate is carried out after reaction finishing.

It washes in water.

It dries.

The composite particle powder with which the cobalt hydroxide layer was formed by the surface of a nickel-hydroxide particle was produced.

40 weight-parts of the 1 weight % aqueous solution of a methylcellulose are mixed with 100 weight-parts of this composite particle powder, and slurry is prepared.

This slurry is filled to foam nickel of 95% of porosity.

It dries.

Compaction is carried out.

The unsintered nickel electrode b3 was produced.

This comparison manufacture example 3 is a manufacturing method according to the manufacturing method of the indication to 62-Unexamined-Japanese-Patent 234867 gazette.

【0026】

〈実験 1〉 この実験では、先の製造例 1 及び比較製造例 1～3 で作製した各非焼結式ニッケル極の活物質利用率を調べた。

[0026]

<Experiment 1>

In this experiment, the utilization factor of active material of each unsintered nickel electrode produced by the previous manufacture example 1 and the previous comparison manufacture example 1-3 was investigated.

【0027】

製造例 1 及び比較製造例 1～3 で作製した各非焼結式ニッケル極（正極）、公知の水素吸蔵合金電極（負極）、ポリアミド不織布（セパレータ）、30 重量% 水酸化カリウム水溶液（電解液）、金属製の電池缶及び電池蓋などを用いて、AA サイズのアルカリ蓄電池を作製した。なお、電池容量が正極容量に律されるようにするために、正極と負極との

[0027]

Each unsintered nickel electrode produced by the manufacture example 1 and the comparison manufacture example 1-3 (positive electrode), the well-known hydrogen absorbing alloy electrode (negative electrode), Polyamide nonwoven fabric (separator), the 30 weight % potassium-hydroxide aqueous solution (electrolyte), and A metal battery can, a metal battery cover are used. The alkaline storage battery of AA size was produced.

In addition, since the battery capacity was controlled by the positive electrode capacitance, the electrochemical capacitance

電気化学的容量比を1:1.8とした。

ratio of a positive electrode and a negative electrode was set to 1:1.8.

[0028]

これらの各電池について、0.1Cで160%充電した後、1Cで1.0Vまで放電する工程を1サイクルとする充放電サイクルを30サイクル行い、各電池に使用した非焼結式ニッケル極の放電容量を幾つかのサイクルについて求め、各サイクルにおける放電容量からそのサイクルにおける活物質利用率を下式に基づき算出した。

[0028]

About each of these batteries, after charging 160% by 0.1C, 30 cycles of the charging-and-discharging cycles which make 1 cycle the process which discharges to 1.0V by 1C are done. The discharge capacitance of an unsintered nickel electrode used to each battery is calculated about some cycles. The utilization factor of active material in the cycle was calculated from the discharge capacitance in each cycle based on the following expression.

[0029]

活物質利用率(%) = {そのサイクルにおける放電容量(mAh) / [水酸化ニッケル量(g) × 288(mAh/g)]} × 100

[0029]

Utilization factor of active material (%) = {the discharge capacitance (mAh) in the cycle / an amount of nickel hydroxides (g) *288(mAh/g)} × 100

[0030]

結果を図1に示す。図1は、縦軸に各非焼結式ニッケル極の活物質利用率を、横軸に充放電サイクルをとった示したグラフである。図1中の縦軸の活物質利用率は、非焼結式ニッケル極a1の3サイクル目の活物質利用率を100としたときの指標である。

[0030]

A result is shown to Figure 1.

Figure 1 takes the utilization factor of active material of each unsintered nickel electrode as a vertical axis. A charging-and-discharging cycle is taken as a horizontal axis. It is the shown graph.

The utilization factor of active material of the vertical axis in Figure 1 is an index when setting utilization factor of active material of the 3rd cycle of an unsintered nickel electrode a1 to 100.

[0031]

図1に示すように、非焼結式ニッケル極a1は、非焼結式ニッケル極b1, b2, b3に比べて、各サイクルにおける活物質利用率が高い。この事実から、活物質粉末として、水酸化ニッケル粒子の表面にナトリウム含

[0031]

As shown to Figure 1, an unsintered nickel electrode a1 has a high utilization factor of active material in each cycle (comparing with unsintered nickel electrode b1, b2 and b3).

From this fact, composite particle powder with which the sodium containing cobalt-compound layer was formed is used to the surface of a nickel-hydroxide particle as active-material



有コバルト化合物層が形成された複合体粒子粉末を使用する本発明方法により、活物質利用率の極めて高い非焼結式ニッケル極を得ることができることが分かる。

[0032]

〈実験2〉この実験では、本発明方法の工程1における加熱処理温度と活物質利用率の関係を調べた。

[0033]

工程1における加熱処理温度を、80°Cに代えて、45°C、50°C、60°C、100°C、150°C、200°C、220°C又は250°Cとしたこと以外は製造例1と同様にして、順に、非焼結式ニッケル極b4, a2, a3, a4, a5, a6, b5及びb6を作製した。次いで、正極にこれらの非焼結式ニッケル極をそれぞれ使用したこと以外は実験1と同様にして、AAサイズのアルカリ蓄電池を作製し、充放電サイクル試験を行い、各電池の3サイクル目の活物質利用率を求めた。結果を図2に示す。図2は、縦軸に各非焼結式ニッケル極の活物質利用率を、横軸に加熱処理温度(°C)をとって示したグラフである。図2には、非焼結式ニッケル極a1(加熱処理温度80°C)についてのデータも示してあり、図2中の縦軸の活物質利用率は、非焼結式ニッケル極a1の3サイクル目の活物質利用率を100とし

powder. A method of this invention shows that the very high-unsintered nickel electrode of the utilization factor of active material can be obtained.

[0032]

<Experiment 2>

In this experiment, the heat-processing temperature and the relationship of the utilization factor of active material in the process 1 of a method of this invention were investigated.

[0033]

The heat-processing temperature in a process 1 replaced 80 degrees C with

45 degrees C, 50 degrees C, 60 degrees C, 100 degrees C, 150 degrees C, 200 degrees C, 220 degrees C, or 250 degrees C. It is made to be the same as that of a manufacture example 1 except the above. In order, unsintered nickel electrodes b4, a2, a3, a4, a5, b5 and b6 were produced.

Subsequently, these unsintered nickel electrodes were each used to the positive electrode. The alkaline storage battery of AA size is produced like experiment 1 except the above. A charging-and-discharging cycle test is done. It calculated for the cycle 3rd utilization factor of active material of each battery.

A result is shown to Figure 2.

Figure 2 takes the utilization factor of active material of each unsintered nickel electrode as a vertical axis. Heat-processing temperature (degrees C) is taken as a horizontal axis. It is the shown graph.

In Figure 2, the data about an unsintered nickel electrode a1 (heat-processing temperature 80 degrees C) are also shown.

The utilization factor of active material of the vertical axis in Figure 2 is an index when setting utilization factor of active material of the 3rd cycle of an unsintered nickel electrode a1 to 100.

たときの指數である。

[0034]

図2より、活物質利用率の極めて高い非焼結式ニッケル極を得るために、工程1における加熱処理温度を本発明で規制する如く50～200°Cの範囲とする必要があることが分かる。

[0035]

〈実験3〉この実験では、次に述べるように、水酸化ニッケル粒子又は水酸化ニッケルを主成分とする固溶体粒子の表面に水酸化コバルト層を形成する際の水酸化ニッケル粉末と水酸化コバルト粉末の好適な混合モル比を調べた。

[0036]

水酸化ニッケル粉末100モル部及び水酸化コバルト粉末0.5モル部、1モル部、5モル部、15モル部、20モル部、22.5モル部又は25モル部の総量110重量部と、30重量%水酸化ナトリウム水溶液400重量部とを攪拌混合した。この液に、ペルオキソ硫酸カリウムを、液中の水酸化コバルト1モルに対して3モルの割合で攪拌混合して酸化処理した後、ろ別し、水洗し、乾燥して、水酸化ニッケル粒子の表面に β -CoOOH層が形成された複合体粒子粉末Aを作製した。

[0037]

これらの複合体粒子粉末Aを使用したこと以外は製造例1と同様にして、順に、非焼結式ニッ

[0034]

From Figure 2, it turned out that in order to obtain the very high unsintered nickel electrode of the utilization factor of active material, it needs to consider as the range of 50-200 degrees C so that heat-processing temperature in a process 1 may be regulated by this invention.

[0035]

<Experiment 3>

In this experiment, the mixed molar ratio with suitable the nickel-hydroxide powder at the time of forming the cobalt hydroxide layer and the cobalt hydroxide powder for the surface of a nickel-hydroxide particle or the solid-solution particle mainly comprising a nickel hydroxide was investigated so that it might state below.

[0036]

110 weight-parts (a nickel-hydroxide powder 100molpart and a cobalt hydroxide powder 0.5molpart, 1molpart, 5molpart, 15molpart, 20molpart, 22.5molpart, or 25 mol part) of total amounts and 400 weight-parts of the 30 weight % sodium-hydroxide aqueous solution were stir-mixed.

Peroxo potassium sulfate is stir-mixed to this liquid with the ratio of 3 mols with respect to 1 mol of cobalt hydroxide in a liquid. Filtered separation is carried out after treating by oxidation.

It washes in water.

It dries.

Composite particle powder A by which (beta)-CoOOH layer was formed by the surface of a nickel-hydroxide particle was produced.

[0037]

This composite particle powder A was used. It is made to be the same as that of a manufacture example 1 except the above.

In order, unsintered nickel electrode a7-a13

ケル極 a 7 ~ a 1 3 を作製した。なお、各非焼結式ニッケル極の複合体粒子粉末 A の極板への充填量を等しくした。次いで、正極としてこれらの各非焼結式ニッケル極を使用したこと以外は実験 1 と同様にして、AA サイズのアルカリ蓄電池を作製し、充放電サイクル試験を行い、各電池の 3 サイクル目の活物質利用率を求めた。結果を表 1 に示す。また、各非焼結式ニッケル極の 3 サイクル目の容量を図 3 に示す。図 3 は、縦軸に各非焼結式ニッケル極の容量を、横軸に水酸化ニッケル粉末 100 モル部に対する水酸化コバルト粉末のモル部数をとった示したグラフである。表 1 及び図 3 には、非焼結式ニッケル極 a 1 (水酸化ニッケル粉末 100 モル部に対して水酸化コバルト粉末 10 モル部混合) についてのデータも示しており、図 3 中の縦軸の電極容量は、非焼結式ニッケル極 a 1 の 3 サイクル目の容量を 100 としたときの指標である。

【0038】

【表 1】

was produced.

In addition, the fill to the plate of composite particle powder A of each unsintered nickel electrode was made equal.

Subsequently, each of these unsintered nickel electrodes was used as a positive electrode. The alkaline storage battery of AA size is produced like experiment 1 except the above. A charging-and-discharging cycle test is done. It calculated for the 3rd cycle of utilization factor of active material of each battery.

A result is shown to Table 1.

Moreover, the capacitance of the 3rd cycle of each unsintered nickel electrode is shown to Figure 3.

Figure 3 takes the capacitance of each unsintered nickel electrode as a vertical axis. The mole number of the cobalt hydroxide powder with respect to a nickel-hydroxide powder 100molpart is taken as a horizontal axis. It is the shown graph.

In Table 1 and Figure 3, the data about an unsintered nickel electrode a1 (with respect to a nickel-hydroxide powder 100molpart cobalt hydroxide powder 10molpart mixing) are also shown.

The electrode capacitance of the vertical axis in Figure 3 is an index when setting the capacitance of the 3rd cycle of an unsintered nickel electrode a1 to 100.

[0038]

[Table 1]

| 非焼結式ニッケル極 | 水酸化ニッケル100モル部に対する水酸化コバルトの混合割合(モル部) | 活物質利用率 |
|-----------|------------------------------------|--------|
| a 7 | 0. 5 | 82 |
| a 8 | 1 | 98 |
| a 9 | 5 | 100 |
| a 1 | 10 | 100 |
| a 10 | 15 | 100 |
| a 11 | 20 | 100 |
| a 12 | 22. 5 | 100 |
| a 13 | 25 | 100 |

First row: Unsintered nickel electrode,
 Mol part of cobalt hydroxide to 100 mol part of nickel hydroxide,
 Utilization factor of active material.

【0039】

表1より、水酸化ニッケル粒子の表面に水酸化コバルト層を形成する際の水酸化ニッケル粉末と水酸化コバルト粉末との混合割合は、活物質利用率の高い非焼結式ニッケル極を得る上で、水酸化ニッケル粉末100モル部に対して水酸化コバルト粉末1モル部以上が好ましいことが分かる。

[0039]

As is evident from Table 1, as for the mixing rate of the nickel-hydroxide powder at the time of forming the cobalt hydroxide layer on the surface of a nickel-hydroxide particle, and the cobalt hydroxide powder, when obtaining the high unsintered nickel electrode of the utilization factor of active material, more than a cobalt hydroxide powder 1 mol part to a nickel-hydroxide powder 100molpart is preferable.

【0040】

また、図3より、水酸化ニッケル粉末と水酸化コバルト粉末との混合割合は、電極容量の極度の低下を防止する上で、水酸化ニッケル粉末100モル部に対して水酸化コバルト粉末20モル部以下が好ましいことが分かる。

[0040]

Moreover, from the figure 3, as for the mixing rate of nickel-hydroxide powder and the cobalt hydroxide powder, when preventing a extreme reduction of the electrode capacitance, Less than 20 mol part of cobalt to 100 mol part of a nickel-hydroxide powder is preferable.

【0041】

表1及び図3の結果を総合すると、活物質利用率が高く、しか

[0041]

If the result of Table 1 and Figure 3 is synthesized, it found out that in order to obtain

も電極容量が大きい非焼結式ニッケル極を得るためには、水酸化ニッケル粉末100モル部に対して水酸化コバルト粉末1～20モル部が好ましいことが分かる。

【0042】

上記の実施例では、水酸化ニッケル粉末を使用したが、水酸化ニッケルに、コバルト、亜鉛、カドミウム、カルシウム、マンガン、マグネシウム、ビスマス、アルミニウム及びイットリウムから選ばれた少なくとも1種の元素が固溶した固溶体粉末を用いた場合にも上記と同様の結果が得られることを確認した。

【0043】

また、上記の実施例では、本発明方法における酸化剤としてペルオキソ硫酸カリウムを使用したが、先に挙げた他の酸化剤を使用した場合にも、上記と同様の結果が得られることを確認した。

【0044】

【発明の効果】

本発明方法によれば、活物質利用率の極めて高いアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極を作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明方法により作製した非焼結式ニッケル極及び他の方法に

the unsintered nickel electrode with the high utilization factor of active material and great electrode capacitance, moreover, the 1-20 mols part of the cobalt hydroxide powder to 100 mol part of a nickel hydroxide powder is preferable.

[0042]

The nickel-hydroxide powder was used in the Example of the above.

However, it confirmed that the result similar to the above was obtained when the solid-solution powder which the element of at least one kind selected as the nickel hydroxide out of cobalt, zinc, cadmium, calcium, manganese, magnesium, bismuth, the aluminum, and the yttrium liquefied was used.

[0043]

Moreover, in the Example of the above, peroxy potassium sulfate was used as an oxidizing agent in a method of this invention.

However, when using the other oxidizing agent mentioned earlier, it confirmed that the result similar to the above was obtained.

[0044]

[EFFECT OF THE INVENTION]

According to a method of this invention, the very high-unsintered nickel electrode for alkaline storage batteries of the utilization factor of active material is producible.

[BRIEF EXPLANATION OF DRAWINGS]

[FIGURE 1]

It is the graph, which showed the utilization factor of active material to the 30th cycle of the

より作製した非焼結式ニッケル極の30サイクル目までの活物質利用率を示したグラフである。

【図2】

本発明方法の工程1における加熱処理温度と活物質利用率の関係を示したグラフである。

【図3】

複合体粒子粉末Aを合成する際の水酸化ニッケル粉末に対する水酸化コバルト粉末の混合割合と電極容量の関係を示したグラフである。

【図1】

unsintered nickel electrode produced by the unsintered nickel electrode and the other method, which were produced by the method of this invention.

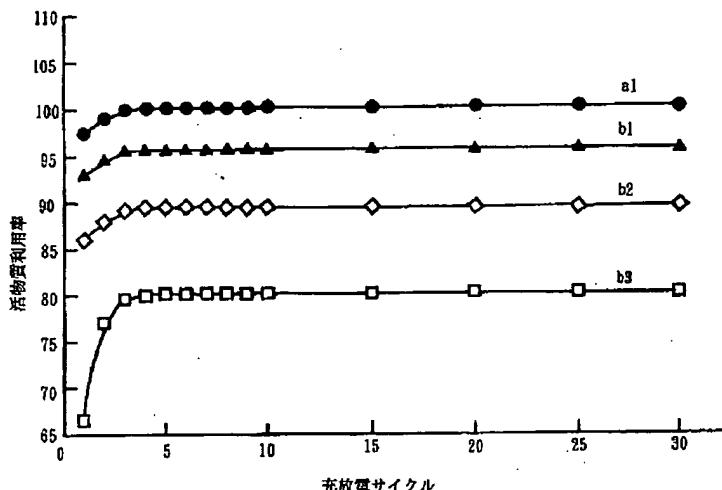
[FIGURE 2]

They are the heat-processing temperatures in the process 1 of a method of this invention, and the graph, which showed the relationship of the utilization factor of active material.

[FIGURE 3]

It is the graph, which showed the mixing rate of the cobalt hydroxide powder and the relationship of the electrode capacitance with respect to the nickel-hydroxide powder at the time of synthesizing composite particle powder A.

[FIGURE 1]

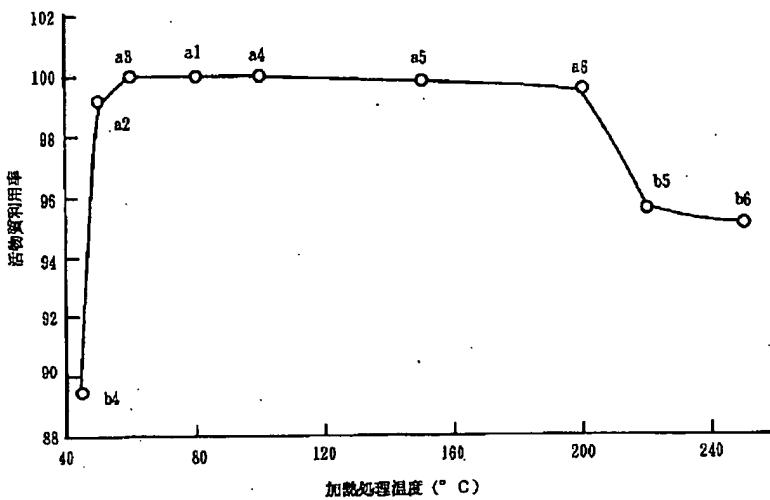


Vertical axis: Utilization factor for active material.

Horizontal axis: Charge and discharge cycle.

【図2】

[FIGURE 2]

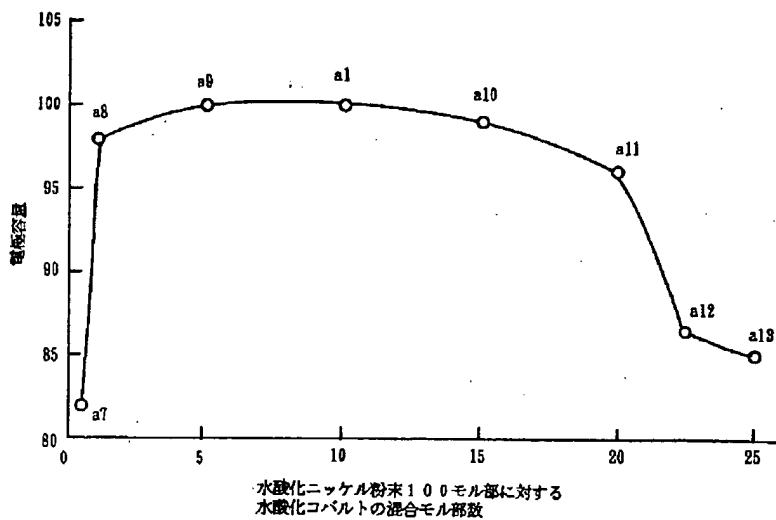


Vertical axis: Utilization factor of active material

Horizontal axis: Heat treatment temperature (Degrees C)

【図 3】

[FIGURE 3]



Vertical axis: Capacitance.

Horizontal axis: Mixed mol part of cobalt hydroxide
to 100 mol part of nickel hydroxide powder.